

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 8 月 4 日 (04.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/071019 A1(51) 国際特許分類: C09C 1/28, 3/06, C09D 11/00,
5/29, 7/12, C08K 9/04, C08L 101/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000548

(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 18 日 (18.01.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-014551 2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004) JP
特願2004-199968 2004 年 7 月 7 日 (07.07.2004) JP
特願 2004-343347
2004 年 11 月 29 日 (29.11.2004) JPBW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

— AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE,
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW, ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特
許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG)の指定のための出願し及び特許を与
えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))
— USのみのための発明者である旨の申立て (規則
4.17(iv))

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板
硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY,
LIMITED) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目
1 番 7 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 猪野 寿一 (INO,
Juichi) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目 1 番
7 号 日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 北村 武昭 (KI-
TAMURA, Takeaki) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海
岸二丁目 1 番 7 号 日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP).
柳ヶ瀬 繁 (YANAGASE, Shigeru) [JP/JP]; 〒1058552 東
京都港区海岸二丁目 1 番 7 号 日本板硝子株式会
社内 Tokyo (JP). 木村 悠介 (KIMURA, Yusuke) [JP/JP]; 〒
1058552 東京都港区海岸二丁目 1 番 7 号 日本板硝子
株式会社内 Tokyo (JP).(74) 代理人: 岩谷 龍 (IWATANI, Ryo); 〒5300003 大阪府
大阪市北区堂島 2 丁目 1 番 31 号 ORIX 堂島ビル3階
Osaka (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

(54) Title: COLORED BRIGHT PIGMENT

(54) 発明の名称: 着色された光輝性顔料

(57) Abstract: A colored bright pigment, characterized in that it comprises a scaly glass and, formed on the surface thereof, a silica-based coating film containing an organic pigment. It is preferred that a titanium oxide is coated on the surface of the above scaly glass, or, that a metal is coated on the surface of the above scaly glass and further the above silica-based coating film is coated. The above colored bright pigment is compounded in a paint, a resin composition, an ink, a cosmetic and the like, and can provide a color which exhibits high feeling of transparency and brightness, and also exhibits high saturation and clearness and accuracy.

(57) 要約: 塗料、樹脂組成物、インク、化粧料などに配合される光輝性顔料であって、透明感と光輝感が高く、しかも彩度が高く明確な色彩が得られる着色された光輝性顔料を提供する。鱗片状ガラスの表面に、有機顔料を含むシリカ系皮膜が被覆されていることを特徴とする着色された光輝性顔料である。前記鱗片状ガラスの表面に酸化チタンが被覆され、あるいは、前記鱗片状ガラスの表面に金属が被覆され、さらに前記シリカ系皮膜が被覆されていることが好ましい。この光輝性顔料は、塗料、樹脂組成物、インク、化粧料などに配合されて用いられる。



WO 2005/071019 A1

明 細 書

着色された光輝性顔料

技術分野

- [0001] 本発明は、透明感や光輝感のある着色された光輝性顔料に関し、さらに、金属光沢や干渉色を有する着色された光輝性顔料に関する。また、この光輝性顔料を用いた塗料、樹脂組成物、インク、化粧品に関する。

背景技術

- [0002] 従来から光輝性顔料として、鱗片状のアルミニウム粉末、グラファイト片粒子、鱗片状ガラス、銀を被覆した鱗片状ガラス、二酸化チタンもしくは酸化鉄などの金属酸化物で被覆した雲母片粒子などが知られている。
- [0003] これらの光輝性顔料は、その表面が光を反射してキラキラと輝くという特性を有しており、塗料、インク、樹脂組成物、化粧品などに使用される。これら光輝性顔料を、塗料に使用すると塗装面に、インクに使用すると印刷面に、また樹脂組成物に使用すると樹脂成形物の表面に、それら素地の色調と相まって、変化に富み美粧性に優れた独特な外観を与える。
- [0004] また、金属光沢を有する光輝性顔料として、アルミニウム粉体、箔状樹脂に金属を被覆したものを粉碎加工したもの、または雲母粉体に金属を被覆したものも知られている。これらの光輝性顔料は、金属光沢を有するため、強い光輝感を付与することができ、意匠的に優れた外観を与えることができる。
- [0005] そのため、光輝性顔料は、自動車、オートバイ、OA機器、携帯電話、家庭電化製品などの塗装に用いる塗料や、各種印刷物または筆記用具類などのインク、化粧品に混合されて用いられるなど、幅広い用途を有している。
- [0006] なかでも、二酸化チタンや酸化鉄などの金属酸化物を被覆した鱗片状基体は、その表面の被覆層の厚さによって、さまざまな干渉色を呈する(例えば、特開平10-101957号公報参照)。しかしながら、干渉による発色は、有機顔料等における光の吸収による発色と異なり、鮮明な色調を出すことは困難であった。
- [0007] そこで、特開平7-133211号公報では、平滑面を有する無機基材の表面に色素を

含有する金属酸化物ゲルを被覆した着色化粧品顔料が提案されている。また、特開2001-152049号公報においても、無機顔料を用いた金属酸化物ゲルを被覆した着色顔料が提案されている。

[0008] また一方で、金属粉または金属を被覆した粉体は、高い光輝感を与えることができるものの、無彩色であるため、その意匠性は低かった。そこで、有彩色を得るために、金属粉または金属を被覆した粉体に、着色顔料を混合することが行われていた。しかしながら、無彩色である金属粉または金属を被覆した粉体の色が強調され、鮮明な色調が得られにくい、という問題があった。

[0009] そこで、特公平6-92546号公報では、樹脂コート法などにより個々のアルミニウムフレークに、顔料などを付着させて着色する方法が提案されている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 上述の特開平7-133211号の対象技術は、化粧品顔料であるので、実際に使用される無機基材としては雲母となる。この雲母の外観色は白色に近いものが多いので、色素を含有する金属酸化物ゲルで被覆しても、鮮明な色調は得られなかった。

[0011] さらに、特開平7-133211号の技術では、十分な量の顔料を付着させることが困難なため、鮮明な色調を得ることができなかった。また、顔料の付着量を多くすることができたとしても、顔料の脱落が起こりやすい、工程が煩雑である等の問題があった。

[0012] そこで、本発明は、透明感と光輝感が高く、しかも彩度が高く明確な色彩が得られる光輝性顔料の提供を目的とする。さらに、この光輝性顔料を用いた塗料、樹脂組成物、インク、化粧料の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、種々研究を重ねた結果、被覆層が表面に形成されていてもよい鱗片状ガラスである基材の表面を、顔料を含有するシリカ系皮膜で被覆することにより、透明感と光輝感が高く、かつ彩度が高い明確な色彩が得られることを見出し、さらに研究を重ねて本発明を完成するに至った。

[0014] すなわち、本発明は、

[1] 被覆層が表面に形成されていてもよい鱗片状ガラスである基材の表面に、顔料を含有するシリカ系皮膜が被覆されていることを特徴とする着色された光輝性顔料、

[2] 前記顔料が、無機顔料または有機顔料である前記[1]に記載の着色された光輝性顔料、

[3] 前記顔料の平均粒径が、10nm〜1 μ mである前記[1]または[2]に記載の着色された光輝性顔料、

[4] 前記基材が、被覆層が表面に形成された鱗片状ガラスである前記[1]〜[3]のいずれかに記載の着色された光輝性顔料、

[5] 前記被覆層は金属にて形成されており、前記金属が、金、銀、白金、パラジウム、チタン、コバルトおよびニッケルからなる群のうち少なくとも1種の金属、および／またはそれらの合金である前記[4]に記載の着色された光輝性顔料、

[6] 前記被覆層が金属酸化物にて形成されており、前記金属酸化物が酸化チタン、酸化鉄および酸化ジルコニウムからなる群のうち少なくとも1種の金属酸化物である前記[4]に記載の着色された光輝性顔料、

[7] 前記シリカ系皮膜は、そのマトリクスが実質的にシリカのみからなる前記[1]〜[6]のいずれかに記載の着色された光輝性顔料、

[8] 前記[1]〜[7]のいずれかに記載された光輝性顔料を含む塗料、

[9] 前記[1]〜[7]のいずれかに記載された光輝性顔料を含む樹脂組成物、

[10] 前記[1]〜[7]のいずれかに記載された光輝性顔料を含むインク、および

[11] 前記[1]〜[7]のいずれかに記載された光輝性顔料を含む化粧料、
に関する。

発明の効果

[0015] 本発明の着色された光輝性顔料は、鱗片状ガラスに顔料を含むシリカ系皮膜を被覆している。鱗片状ガラスは、雲母とは異なり、透明体であり平滑な表面を有しているので、これを基材とする顔料は、透明感と光輝感が高い。また、本発明の光輝性顔料の発色は、基本的に干渉色によらず、顔料によるので、彩度が高く鮮やかな色彩を得ることができる。

[0016] そして、この着色された光輝性顔料を、塗料や樹脂組成物に適用することにより、従来にない深みのある色合いを実現できる。例えば、曲面等を構成する面は、面に対して小さな角度から観察されることも多い。このような場合においても、本発明による光輝性顔料を適用した塗料や樹脂組成物は、鮮明な色調が損なわれないので、好ましい。

[0017] さらに、基材として、鱗片状ガラスに金属酸化物(特に酸化チタン)を被覆したものをを用いると、干渉色を呈する鱗片状ガラスと顔料(特に有機顔料)の色の異なる光輝性顔料を得ることができる。この場合、見る角度によって色調が異なる、いわゆるフリップフロップを実現することができ、さまざまな色合いを持つ物品の提供が可能となる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、本発明に係る着色された光輝性顔料の一例を示す断面模式図である。

符号の説明

- [0019] 1 光輝性顔料
21 鱗片状ガラス
22 被覆層
31 シリカ系皮膜
32 顔料

発明を実施するための最良の形態

[0020] 本発明における着色された光輝性顔料は、被覆層が表面に形成されていてもよい鱗片状ガラスである基材の表面に、顔料を含有するシリカ系皮膜が被覆されていることを特徴とする。

[0021] (基材)

本発明における基材としては、表面の平滑性が高く、かつ透明性の高い鱗片状ガラスを用いるのがよい。この鱗片状ガラスは表面に被覆層が形成されていてもよい。鱗片状ガラスに金属が被覆されていると、金属光沢を呈するので、好ましく用いることができる。該金属は、金、銀、白金、パラジウム、チタン、コバルトおよびニッケルからなる群のうち少なくとも1種の金属、および／またはそれらの合金であるのが好ましい。また、鱗片状ガラスに金属酸化物(特に酸化チタン)が被覆されていると、干渉色を

呈するので、好ましく用いることができる。該金属酸化物は、酸化チタン、酸化鉄および酸化ジルコニウムからなる群のうち少なくとも1種の金属酸化物であるのが好ましく、酸化チタンであるのがより好ましい。

[0022] 本発明に用いられる鱗片状ガラスは、ブロー法で製造されるとよい。ブロー法とは、原料カレットを熔融し、溶けたガラスを円形スリットから連続的に取り出し、そのときに円形スリットの内側に設けられたブローノズルから空気等の気体を吹き込んで、溶けたガラスを膨らませながら引っ張ってバルーン状とし、厚みの薄くなったガラスを粉碎して、鱗片状ガラスを得る方法である。

[0023] このように製造された鱗片状ガラスの表面は、熔融成形時の火造り面における平滑性を維持している。このため、滑らかな表面を有しているので、光をよく反射する。この鱗片状ガラスを、塗料や樹脂組成物等に配合すると、高い光輝感が得られるので好ましい。このような鱗片状ガラスとしては、例えば、日本板硝子(株)より、マイクログラス(登録商標)Rガラスフレーク(登録商標)Rシリーズ(RCF-160、REF-160、RCF-015、REF-015)が市販されている。

[0024] 鱗片状ガラスに金属を被覆する方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を利用することができる。

[0025] 鱗片状ガラスに金属が被覆され光輝感を呈するものとしては、例えば、日本板硝子(株)より、メタシャイン(登録商標)RPSシリーズ(MC5480PS、MC5230PS、MC5150PS、MC5090PS、MC5030PS、MC2080PS、ME2040PS、ME2025PS、MC5480NS、MC5230NS、MC5150NS、MC5090NS、MC5030NS、MC5480NB、MC5230NB、MC5150NB、MC5090NB、MC5030NB、MC1040NB、MC1020NB)が市販されている。

[0026] また、鱗片状ガラスに金属酸化物を被覆する方法は、特に限定されるものではなく、例えば、スパッタリング法、ゾルゲル法、CVD法またはLPD法など公知の方法を利用することができる。なお、鱗片状ガラスのような粒子状の基材に、金属酸化物を被覆する場合には、金属塩から酸化物をその表面に析出させるLPD法が好ましい。また、干渉色を呈するには高屈折率な金属酸化物が好ましく、例えば酸化チタンにおいては、ルチル型二酸化チタンを鱗片状ガラスの表面に直接析出させることができる。

、中和反応を利用した析出方法が最適である。詳しくは、本発明者が特開2001-31421号公報にて提案しているように、温度55〜85℃、pH1.3以下のチタン含有溶液から中和反応によりルチル型結晶を析出させる方法である。

[0027] 鱗片状ガラスに金属酸化物が被覆され干渉色を呈するものとしては、例えば、日本板硝子(株)より、メタシャイン(登録商標)RRCシリーズ(MC5090RS、MC5090RY、MC5090RR、MC5090RB、MC5090RG、MC1080RS、MC1080RY、MC1080RR、MC1080RB、MC1080RG、MC1040RS、MC1040RY、MC1040RR、MC1040RB、MC1040RG、MC1020RS、MC1020RY、MC1020RR、MC1020RB、MC1020RG、MC5090FG、MC5090FR、MC5090FB、MC5090FC)が市販されている。

[0028] 被覆層が表面に形成されていてもよい鱗片状ガラスの平均粒径や平均厚さは、使用用途によって異なり、特に限定されない。一般的には、平均粒径1〜500 μm 、かつ平均厚さが0.1〜10 μm であることが好ましい。その粒径が大きすぎる場合は、光輝性顔料を塗料や樹脂組成物に配合する際に、鱗片状ガラスが破碎される。特に、酸化チタンが被覆された鱗片状ガラスでは、その断面が露出するので、含まれるアルカリ成分が拡散してくる。

[0029] 一方、その粒径が小さすぎると、塗膜や樹脂組成物中で光輝性顔料の平面がランダムな方向を向いてしまい、また個々の粒子が放つ反射光が弱くなる。このため、光輝感が損なわれてしまう。

[0030] インクに用いる場合は、粒径の小さい光輝性顔料が好ましく、被覆層が表面に形成されていてもよい鱗片状ガラスの平均粒径が1〜40 μm で、平均厚さが0.5〜3 μm であることが好ましい。

[0031] 本発明に用いる被覆層が表面に形成されていてもよい鱗片状ガラスに、さらに耐薬品性、特に耐アルカリ性を付与・向上させるために、その最表面に酸化ジルコニウムや酸化アルミニウム、酸化亜鉛等を被覆してもよい。この酸化ジルコニウムなどの被覆は、例えば公知の液相析出法によって行うことができる。

[0032] (顔料)

本発明で使用される顔料は、有機顔料および無機顔料のいずれであってもよい。

使用される顔料の大きさは、特に制限されるものではないが、平均粒径が10nm〜1 μ mであることが好ましい。平均粒径が10nm未満の場合は、顔料の耐久性が極端に悪くなる。一方、平均粒径が1 μ mを超えると、顔料による隠蔽が大きくなり、光輝感が失われる。そのため、色合いが低下したり、塗膜が薄い場合には塗膜の表面平滑性が損なわれてしまう。

[0033] 顔料の含有量は、基材(被覆層を有していてもよい鱗片状ガラス)の質量に対して、好ましくは30質量%以下、より好ましくは10質量%未満であり、最も好ましくは0.1〜3.0質量%である。

[0034] 無機顔料の種類は特に限定されないが、例えば以下に挙げる顔料が好ましく用いられる。なお、顔料名は、Color Index Generic Name(以下、「C. I. GN. 」と略す)にて表す。

すなわち、弁柄(C. I. GN. Pigment Red 101)、鉄黒(C. I. GN. Pigment Black 11)、チタンイエロー(C. I. GN. Pigment Yellow 157、Yellow 53、Brown 24)、亜鉛-鉄分ブラウン(C. I. GN. Pigment Yellow 119、Brown 33)、チタンコバルトグリーン(C. I. GN. Pigment Green 50)、コバルトグリーン(C. I. GN. Pigment Green 26)、コバルトブルー(C. I. GN. Pigment Blue 28)、銅-鉄系ブラック(C. I. GN. Pigment Black 26)、硫化亜鉛(C. I. GN. Pigment White 7)、硫酸バリウム(C. I. GN. Pigment White 21)、群青(C. I. GN. Pigment Blue 29)、炭酸カルシウム(C. I. GN. Pigment White 18)、コバルトバイオレット(C. I. GN. Pigment Violet 14)、黄色酸化鉄(C. I. GN. Pigment Yellow 42、Yellow 43)、カーボンブラック(C. I. GN. Pigment Black 7)、フェロシアン(C. I. GN. Pigment Blue 27)などである。

[0035] 有機顔料の種類は、特に限定されないが、例えばフタロシアニン顔料、不溶性アゾ顔料、アズレーキ顔料、アンスラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、ジケトピロロピロール顔料、アントラピリジン顔料、アンサンスロン顔料、インダンスロン顔料、フラバンスロン顔料、ペリノン顔料、ペリレン顔料、チオインジゴ顔料等が挙げられる。

[0036] 有機顔料の具体例を挙げると、自動車用塗料に用いる場合など、耐候性が必要と

される場合は、C. I. GN. におけるPigment Green 36、Pigment Red 179、Pigment Blue 15等の顔料を用いることが好ましい。

- [0037] また、化粧料に用いる場合などの有機顔料としては、まず赤色顔料として、赤色2、3、102、104、105、106、201、202、203、204、205、206、207、208、213、214、215、218、219、220、221、223、225、226、227、228、230の(1)、230の(2)、231、232、405の各号を例示することができる。
- [0038] また、黄色顔料として、黄色4、5、201、202の1、202の2、203、204、205、401、402、403、404、405、406、407を、緑色顔料として、緑色3、201、202、204、205、401、402の各号を例示することができる。
- [0039] さらに、青色顔料として、青色1、2、201、202、203、204、205、403、404の各号を、橙色顔料として、橙201、203、204、205、206、207、401、402、403の各号を例示することができ、このほか、褐色201号、紫色201、401の各号、黒色401号等を例示することができる。
- [0040] また、鱗片状ガラスが酸化チタンで被覆されて干渉色を呈する場合には、鱗片状ガラスの干渉色と、顔料の色との組み合わせについては、特に限定はない。なお、この干渉色と顔料(特に有機顔料)の色とを近似させると、色の深みを増すことができ、好ましい。
- [0041] 干渉色を呈する鱗片状ガラスを、顔料を含有するシリカ系皮膜で被覆せずに塗膜に適用した場合に、特に塗膜面に対して小さな角度から観察すると、若干干渉色が異なって見え、さらに散乱による白濁が観察される。
- [0042] しかしながら、干渉色を呈する鱗片状ガラスに、顔料を含有するシリカ系皮膜を被覆し、これを塗膜に適用した場合には、塗膜面に対して小さな角度から観察しても、異なる干渉色は観察されず、さらに白濁も観察されない。この塗膜は、どの角度から見ても色調が安定し、より深い色合いが実現できる。
- [0043] また、この干渉色と顔料(特に有機顔料)の色とを異ならせると、見る角度によって色調が異なる、いわゆるフリップフロップを実現することができる。干渉色のみを用いた光輝性顔料におけるフリップフロップでは、光波長の順に色調が変化するが、干渉色と有機顔料の色とを異ならせるフリップフロップでは、自由な色変化を実現すること

ができる。例えば、青と黄、赤と緑などである。

[0044] (シリカ系皮膜)

顔料は、シリカ系皮膜に含有されて、基材(すなわち、表面に被覆層が形成されていてもよい鱗片状ガラス)の表面に被覆される。シリカ系皮膜は、例えばゾルゲル法により、粒子状である鱗片状ガラスの表面に簡単に被覆することができる。また、シリカ系皮膜は、顔料を分散含有させるマトリクスとしても、好ましく用いることができる。

[0045] シリカ系皮膜は、シリカを主成分とすればよく、そのマトリクスが実質的にシリカのみからなってもよい。シリカ以外の成分としては、皮膜の屈折率の調整や耐アルカリ性を持たせるために、チタニアやジルコニアなどを含んでもよい。

[0046] 顔料を含有するシリカ系皮膜は、50nm〜1 μ mの厚みを有することが好ましい。厚みが50nm以下であると、顔料を十分に含有することができず、色調が薄くなったり、含有された顔料が脱落しやすくなったりする。

一方、厚みが1 μ mを超えると、色調が濃くなることで光輝感が失われたり、顔料含有層が剥離しやすくなる。また、コストも高くなってしまう。

[0047] (顔料を含有するシリカ系皮膜の形成方法)

顔料を含有するシリカ系皮膜の形成方法は、加水分解・縮重合可能な有機珪素化合物を含む有機金属化合物および顔料を含有する塗布溶液のなかに、基材を分散させ、有機金属化合物を加水分解・縮重合させるとよい。こうして、基材の表面に顔料を含有するシリカ系皮膜を被覆することができる。なお、有機金属化合物は、有機珪素化合物のみからなってもよい。有機珪素化合物以外の有機金属化合物としては、例えば、有機チタン化合物や有機ジルコニウム化合物、有機アルミニウム化合物などを挙げるができる。

[0048] 塗布溶液に含まれる加水分解・縮重合可能な有機珪素化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシランや、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン等のメチルトリアルコキシシランを挙げるができる。

[0049] これらのなかで、比較的分子量の小さいもの、例えば炭素数が3以下のアルコキシ

ル基からなるテトラアルコキシシランが、緻密な膜となりやすいので、好ましく用いられる。また、これらテトラアルコキシシランの重合体で、平均重合度が5以下のものも好ましく用いられる。

[0050] 塗布溶液は、有機珪素化合物を0.5〜20質量%、顔料を0.1〜5質量%含有する。塗布溶液は、このほかに、加水分解のための水を含有する。例えば、有機珪素化合物であるシリコンアルコキシドと水との混合割合（モル比）は、シリコンアルコキシドを1とした場合に、水25〜100が好適である。有機珪素化合物および顔料の含有比率を変えることにより、最終的に膜中のシリカと顔料の比率を調整することができる。

[0051] 塗布溶液には、さらに溶媒を含有する。この溶媒としては、ヘキサン、トルエン、シクロヘキサンのような炭化水素；塩化メチル、四塩化炭素、トリクロルエチレンのようなハロゲン化炭化水素；アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン；ジエチルアミンのような含窒素化合物；アルコール類；酢酸エチルのようなエステル等の有機溶媒を用いることができる。これらのなかで、アルコール系溶媒が好ましく用いられ、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール等を挙げられる。それらのなかで、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコールのような炭素数が3以下の鎖式飽和1価アルコールが、常温における蒸発速度が大きいので、好ましく用いられる。

[0052] 塗布溶液には、さらに触媒を含有する。この触媒の種類としては、水酸化アンモニウム、アンモニア、水酸化ナトリウムなどの、アルカリ触媒が好適に用いられる。この塗布溶液のpHは通常10〜14となる。

なお、ゾルゲル法における触媒としては、塩酸、フッ酸、硝酸、酢酸等の酸触媒がよく用いられる。しかし、本発明に用いる鱗片状ガラスのように、粒子状の基材にシリカ系皮膜を被覆する場合、粒子同士が凝集を起こすため、本発明においては、アルカリ触媒を用いるのが好ましい。

[0053] この塗布溶液中に、基材（すなわち、表面に被覆層が形成されていてもよい鱗片状ガラス）を1〜60質量%分散させ、これを1〜15時間静置させて、有機珪素化合物を加水分解・縮重合させる。こうして、基材の全表面に、50nm〜1 μ m厚みを有する、

顔料を分散含有したシリカ系皮膜を形成する。続いて、これを、水洗、濾過し、乾燥を行う。乾燥は、室温〜200℃で3〜5時間行うことが好ましい。

[0054] (用途)

本発明に係る着色された光輝性顔料は、安全性が高く、安定であり、真珠光沢や虹色干渉色を呈するので、種々の用途、例えば、樹脂組成物、インク、塗料、化粧品などに適用することができる。

例えば、樹脂組成物の応用としては、化粧品用容器、食品容器、壁装材、床材、家電製品、アクセサリ、文房具、玩具、浴槽、バス用品、履き物、スポーツ用品、トイレ用品などが挙げられる。

インクの応用としては、包装パッケージ、包装紙、壁紙、クロス、化粧版、テキスタイル、各種フィルム、ラベルなどが挙げられる。

塗料の応用としては、自動車やオートバイ、自転車などの外装用、建材、瓦、家具、家庭用品、容器、事務用品、スポーツ用品などが挙げられる。

[0055] 化粧料の応用としては、フェーシャル化粧料、メーキャップ化粧料、ヘア化粧料などが挙げられる。これらのなかでも、特に化粧下地、粉白粉などのファンデーション、アイシャドー、ブラッシャー、ネイルエナメル、アイライナー、マスカラ、口紅、ファンシーパウダーなどのメーキャップ化粧料において、この光輝性顔料は好適に使用される。化粧料の形態としては、特に限定されるものではなく、粉末状、ケーキ状、ペンシル状、スティック状、軟膏状、液状、乳液状、クリーム状などが例示される。

その他の応用として、水彩絵具、油絵具、本革合成皮革、捺染、ボタン、漆器、陶磁器顔料等を挙げられる。

[0056] 以下、実施例を挙げて具体的に説明するが、実施例1-1〜1-3は、無機顔料を用いた実施例であり、実施例2-1〜2-4は有機顔料を用いた実施例である。

[0057] [実施例1-1]

テトラエトキシシラン15mL、エチルアルコール300mL、および純水60mLを混合する。これに、無機顔料(コバルトブルー(C. I. GN. Pigment Blue 28))の微粒子(平均粒径 約70nm)を40質量%含有した溶液0.8g添加し混合して、塗布溶液とした。

[0058] 次に、この塗布溶液に、銀が被覆された鱗片状ガラス(日本板硝子(株)製、MEG 020PS)を30g添加し、攪拌機で攪拌混合する。この鱗片状ガラスは、平均粒径20 μm で、平均厚みが0.7 μm であり、金属光沢色を呈している。その後、塗布溶液に、水酸化アンモニウム水溶液(濃度25%)を14mL添加する。この状態で2〜3時間攪拌混合しながら、脱水縮合反応させる。こうすると、塗布溶液中で、鱗片状ガラスの表面に、無機顔料を含有するシリカ皮膜を均一に析出させることができる。続いて、濾過および水洗を数回繰り返した後に、乾燥を行い、最後に180℃で2時間熱処理を行った。こうして、無機顔料を含有するシリカ皮膜(膜厚100nm)の被覆された光輝性顔料が得られた。この光輝性顔料は金属光沢のある青色を呈した。

[0059] 図1に、得られた光輝性顔料の断面模式図を示した。本発明による着色された光輝性顔料1は、基材が鱗片状ガラス21に被覆層22が形成されたものであり、この実施例の場合、被覆層は金属、すなわち銀による被覆層である、さらに、顔料32が顔料であり、この実施例の場合、無機顔料、すなわちコバルトブルーである。この顔料を分散・含有するシリカ系皮膜31が被覆されている。

[0060] [実施例1-2]

実施例1-1における、無機顔料(コバルトブルー(C. I. GN. Pigment Blue 28))微粒子の代わりに、無機顔料(カーボンブラック(C. I. GN. Pigment Black 7))の微粒子を使用した以外は実施例1-1と同様にして、光輝性顔料を作製した。このようにして、無機顔料を含有するシリカ皮膜(膜厚100nm)が被覆された光輝性顔料が得られた。この光輝性顔料は、金属光沢のある黒色を呈した。

[0061] [実施例1-3]

テトラエトキシシラン4mL、エチルアルコール75mL、および純水15mLを混合する。これに、無機顔料(コバルトブルー(C. I. GN. Pigment Blue 28))の微粒子(平均粒径 約100nm)を10質量%含有した溶液 0.75g添加し混合して、塗布溶液とした。

[0062] 次に、この塗布溶液に、ニッケルが被覆された鱗片状ガラス(日本板硝子(株)製、MC5090NS)を30g添加し、攪拌機で攪拌混合する。この鱗片状ガラスは、平均粒径90 μm で、平均厚みが5.0 μm であり、金属光沢を呈している。その後、塗布溶

液に、水酸化アンモニウム水溶液(濃度25%)を0.9mL添加する。この状態で2〜3時間攪拌混合しながら、脱水縮合反応させる。こうすると、塗布溶液中で、鱗片状ガラスの表面に、無機顔料を含有するシリカ皮膜を均一に析出させることができる。続いて、濾過および水洗を数回繰り返した後に、乾燥を行い、最後に180℃で2時間熱処理を行った。このようにして、無機顔料を含有するシリカ皮膜(膜厚100nm)の被覆された光輝性顔料が得られた。この光輝性顔料は金属光沢を有する黒色を呈した。

[0063] [比較例1-1]

実施例1-1における、銀が被覆された鱗片状ガラスを、無機顔料を含有するシリカ皮膜で被覆することなく、そのまま光輝性顔料として用いた。

[0064] [比較例1-2]

実施例1-1における、銀が被覆された鱗片状ガラスの代わりに、市販のアルミニウム粉体を使用した以外は実施例1-1と同様にして、光輝性顔料を作製した。

[0065] [光輝性顔料の評価]

実施例1-1〜1-3および比較例1-1〜1-2で作製した光輝性顔料をそれぞれ1gとり、アクリル樹脂(日本ペイント社製 アクリルオートクリアスーパ)49g(固形分重量)に混合し、ペイントシェーカーを用いて十分に攪拌して、塗料とした。この混合液をアプリケーションナーを用いて隠蔽測定紙上に塗布して、常温で放置して十分に乾燥させて、塗膜とした。

[0066] この塗膜の意匠性を5人の官能試験員に評価させた。官能試験は、日中の太陽光の下で行い、光輝感および色の鮮やかさについて評価した。5人の官能試験員の総合評価結果を、以下にまとめる。

[0067] ・実施例1-1

金属光沢による光輝感が強く、鮮やかでかつ深みのある青色が観察された。また、塗膜面に対して小さな角度から観察しても、白濁による意匠性の損失がなかった。

[0068] ・実施例1-2

金属光沢による光輝感が強く、鮮やかでかつ深みのある黒色が観察された。また、塗膜面に対して小さな角度から観察しても、白濁による意匠性の損失がなかった。

[0069] ・実施例1-3

金属光沢による光輝感が強く、鮮やかでかつ深みのある黒色が観察された。また、塗膜面に対して小さな角度から観察しても、白濁による意匠性の損失がなかった。

[0070] ・比較例1-1

金属光沢による光輝感のある色が観察された。塗膜面に対して小さな角度から観察した場合、白濁のない鮮やかな色が観察された。

[0071] ・比較例1-2

金属光沢による光輝感はあるものの、実施例1-1または実施例1-3と比較して光輝感が低く、白く散乱した状態が観察された。さらに、塗膜面に対して小さな角度から観察した場合、白濁の度合いが強かった。

[0072] 上記実施例および比較例の結果を検討することにより、以下のことが分かる。

実施例1-1と比較例1-1との対比から、無機顔料含有シリカ皮膜を被覆することで、元の金属光沢による光輝感を損なうことなく、深みのある色合いを維持できることが分かる。

[0073] また、実施例1-1と比較例1-2との対比から、光輝性顔料の基材として銀被覆のアルミニウムを用いると、光輝感が低く、白く散乱した状態が観察される。特に、塗膜面に対して小さな角度から観察した場合、白濁の度合いが強くなり、色合いが大きく劣ってしまう。

[0074] [実施例2-1]

テトラエトキシシラン15mL、エチルアルコール300mL、および純水60mLを混合する。これに、有機顔料(C. I. GN. Pigment Blue 15:3)の微粒子(平均粒径約100nm)10質量%含有した溶液を3.0g添加し混合して、塗布溶液とした。

[0075] 次に、この塗布溶液に、青色光沢の干渉色を呈する二酸化チタンが被覆された鱗片状ガラス(日本板硝子(株)製、MC1020RB)を30g添加し、攪拌機で攪拌混合する。この鱗片状ガラスは、平均粒径 $20\mu\text{m}$ で、平均厚みが $1.3\mu\text{m}$ であり、青色光沢の干渉色を呈している。その後、塗布溶液に、水酸化アンモニウム水溶液(濃度25%)を14mL添加する。この状態で2〜3時間攪拌混合しながら、脱水縮合反応させる。こうすると、塗布溶液中で、鱗片状ガラスの表面に、有機顔料を含有するシリカ皮

膜を均一に析出させることができる。続いて、濾過および水洗を数回繰り返した後に、乾燥を行い、最後に180℃で2時間熱処理を行った。こうして、有機顔料を含有するシリカ皮膜(膜厚100nm)が被覆された光輝性顔料が得られた。この光輝性顔料は青色を呈した。

[0076] 得られた光輝性顔料の断面模式図は、上述した図1と同様であり、被覆層22が二酸化チタンであり、顔料32が有機顔料である。

[0077] [実施例2-2]

実施例2-1における、二酸化チタンが被覆された鱗片状ガラスの代わりに、黄色光沢の干渉色を呈する二酸化チタンが被覆された鱗片状ガラス(日本板硝子(株)製、MC1020RY)を使用した以外は実施例2-1と同様にして、光輝性顔料を作製した。

[0078] [実施例2-3]

実施例2-1における、二酸化チタンが被覆された鱗片状ガラスの代わりに、銀が被覆された鱗片状ガラス(日本板硝子(株)製、MC2080PS)を使用した。この鱗片状ガラスは、平均粒径80 μ mで、平均厚みが1.3 μ mであり、金属光沢を呈している。それ以外は実施例1と同様にして、光輝性顔料を作製した。このようにして、有機顔料を含有するシリカ皮膜(膜厚100nm)が被覆された光輝性顔料が得られた。この光輝性顔料は、金属光沢を有する青色を呈した。

[0079] [実施例2-4]

テトラエトキシシラン4mL、エチルアルコール75mL、および純水15mLを混合する。これに、有機顔料(C. I. GN. Pigment Blue 15:3)の微粒子(平均粒径 約100nm)10質量%含有した溶液を0.75g添加し混合して、塗布溶液とした。

[0080] 次に、この塗布溶液に、ニッケルが被覆された鱗片状ガラス(日本板硝子(株)製、MC5090NS)を30g添加し、攪拌機で攪拌混合する。この鱗片状ガラスは、平均粒径90 μ mで、平均厚みが5.0 μ mであり、金属光沢を呈している。その後、塗布溶液に、水酸化アンモニウム水溶液(濃度25%)を0.9mL添加する。この状態で2-3時間攪拌混合しながら、脱水縮合反応させる。こうすると、塗布溶液中で、鱗片状ガラスの表面に、有機顔料を含有するシリカ皮膜を均一に析出させることができる。続いて、濾過および水洗を数回繰り返した後に、乾燥を行い、最後に180℃で2時間熱

処理を行った。このようにして、有機顔料を含有するシリカ皮膜(膜厚100nm)が被覆された光輝性顔料が得られた。この光輝性顔料は金属光沢を有する青色を呈した。

[0081] [比較例2-1]

実施例2-1における、二酸化チタンが被覆された鱗片状ガラスを、有機顔料を含有するシリカ皮膜で被覆することなく、そのまま光輝性顔料として用いた。

[0082] [比較例2-2]

実施例2-1における、二酸化チタンが被覆された鱗片状ガラスの代わりに、青色の干渉色を呈する二酸化チタンが被覆された雲母(メルク社製、「Iriodin 221」:粒径5〜25 μm)を使用した以外は実施例2-1と同様にして、光輝性顔料を作製した。

[0083] [比較例2-3]

実施例2-3における、銀が被覆された鱗片状ガラスの代わりに、市販のアルミニウム粉体を使用した以外は実施例2-3と同様にして、光輝性顔料を作製した。

[0084] [光輝性顔料の評価]

実施例2-1〜2-4および比較例2-1〜2-3で作製した光輝性顔料をそれぞれ1gとり、アクリル樹脂(日本ペイント社製 アクリルオートクリアスーパ)49g(固形分重量)に混合し、ペイントシェーカーを用いて十分に攪拌して、塗料とした。この混合液をアプリケーションナーを用いて隠蔽測定紙上に塗布して、常温で放置して十分に乾燥させて、塗膜とした。

[0085] この塗膜の意匠性を5人の官能試験員に評価させた。官能試験は、日中の太陽光の下で行い、光輝感および色の鮮やかさについて評価した。5人の官能試験員の総合評価結果を、以下にまとめる。

[0086] ・実施例2-1

光輝感が強く、鮮やかでかつ深みのある青色が観察された。また、塗膜面に対して小さな角度から観察しても、白濁や干渉色の変化による意匠性の損失がなかった。

[0087] ・実施例2-2

塗膜面に対して直角から観察した場合、光輝感の強い黄色の干渉色が観察された。塗膜面に対して小さな角度から観察した場合、白濁のない鮮やかな色が観察され

た。

[0088] ・実施例2-3

金属光沢による光輝感が強く、鮮やかでかつ深みのある青色が観察された。また、塗膜面に対して小さな角度から観察しても、白濁による意匠性の損失がなかった。

[0089] ・実施例2-4

金属光沢による光輝感が強く、鮮やかでかつ深みのある青色が観察された。また、塗膜面に対して小さな角度から観察しても、白濁による意匠性の損失がなかった。

[0090] ・比較例2-1

塗膜面に対して直角から観察した場合、青色の干渉色が観察された。塗膜面に対して小さな角度から観察した場合、やや赤みがかった青に変化し、さらに白濁して鮮やかさが損なわれた。

[0091] ・比較例2-2

色の変化は実施例2-2と同様である。塗膜面に対して直角から観察した場合でも、光輝感が低く、白く散乱した状態が観察された。さらに、塗膜面に対して小さな角度から観察した場合、白濁の度合いが強かった。

[0092] ・比較例2-3

金属光沢による光輝感はあるものの、実施例2-3または実施例2-4と比較して光輝感が低く、白く散乱した状態が観察された。さらに、塗膜面に対して小さな角度から観察した場合、白濁の度合いが強かった。

[0093] 上記実施例および比較例の結果を検討することにより、以下のことが分かる。

実施例2-1と比較例2-1との対比から、有機顔料含有シリカ皮膜を被覆することで、塗膜面に対して小さな角度から観察した場合でも、白濁や干渉色の変化がなく、深みのある色合いを維持できることが分かる。

[0094] また、実施例2-2と比較例2-2との対比から、光輝性顔料の基材として二酸化チタン被覆の雲母を用いると、光輝感が低く、白く散乱した状態が観察される。特に、塗膜面に対して小さな角度から観察した場合、白濁の度合いが強くなり、色合いが大きく劣ってしまう。

産業上の利用可能性

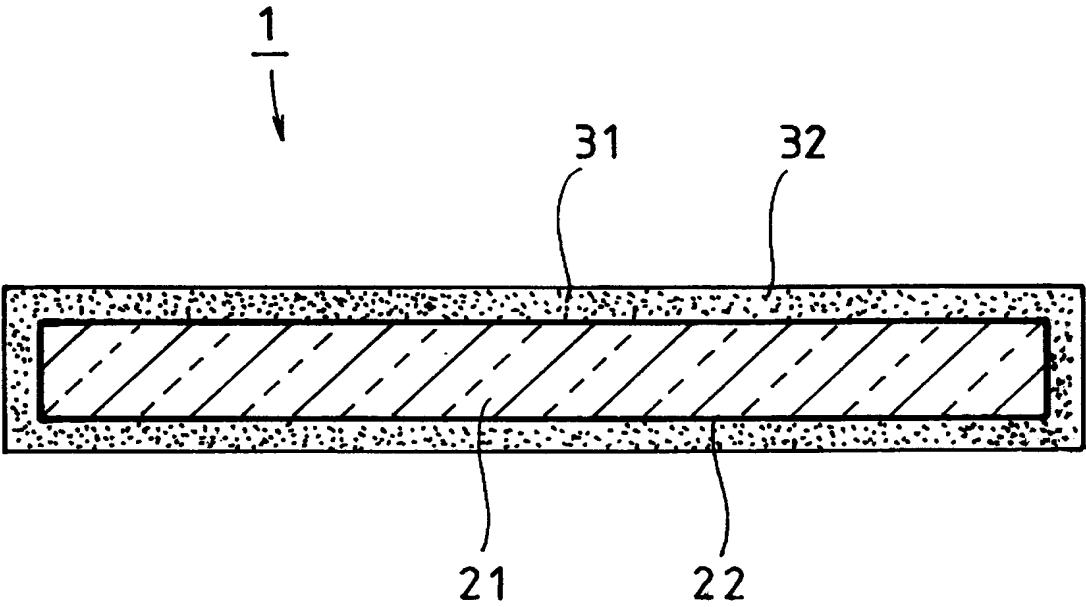
[0095] 本発明による着色された光輝性顔料は、塗料、樹脂組成物、インク、化粧品、人造大理石成型品、塗被紙など、さまざまな分野に適用できる。

請求の範囲

- [1] 被覆層が表面に形成されていてもよい鱗片状ガラスである基材の表面に、顔料を含有するシリカ系皮膜が被覆されていることを特徴とする着色された光輝性顔料。
- [2] 前記顔料が、無機顔料または有機顔料である請求の範囲第1項に記載の着色された光輝性顔料。
- [3] 前記顔料の平均粒径が、10nm〜1 μ mである請求の範囲第1項または第2項に記載の着色された光輝性顔料。
- [4] 前記基材が、被覆層が表面に形成された鱗片状ガラスである請求の範囲第1項〜第3項のいずれか1項に記載の着色された光輝性顔料。
- [5] 前記被覆層は金属にて形成されており、前記金属が、金、銀、白金、パラジウム、チタン、コバルトおよびニッケルからなる群のうち少なくとも1種の金属、および／またはそれらの合金である請求の範囲第4項に記載の着色された光輝性顔料。
- [6] 前記被覆層が金属酸化物にて形成されており、前記金属酸化物が酸化チタン、酸化鉄および酸化ジルコニウムからなる群のうち少なくとも1種の金属酸化物である請求の範囲第4項に記載の着色された光輝性顔料。
- [7] 前記シリカ系皮膜は、そのマトリクスが実質的にシリカのみからなる請求の範囲第1項〜第6項のいずれか1項に記載の着色された光輝性顔料。
- [8] 請求の範囲第1項〜第7項のいずれか1項に記載された光輝性顔料を含む塗料。
- [9] 請求の範囲第1項〜第7項のいずれか1項に記載された光輝性顔料を含む樹脂組成物。
- [10] 請求の範囲第1項〜第7項のいずれか1項に記載された光輝性顔料を含むインク。
- [11] 請求の範囲第1項〜第7項のいずれか1項に記載された光輝性顔料を含む化粧料。

。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09C1/28, 3/06, C09D11/00, 5/29, 7/12, C08K9/04, C08L101/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09C1/28, 3/06, C09D11/00, 5/29, 7/12, C08K9/04, C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 4-91171 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 24 March, 1992 (24.03.92), Claims; page 3, upper left column, line 14 to page 4, upper left column, the last line, lower left column, line 12 to lower right column, line 6 (Family: none)	1-4, 7-11 5-6
X Y	WO 2003/006558 A1 (Merck Patent GmbH.), 23 January, 2003 (23.01.03), Claims; pages 9 to 10 & AU 2002328827 A1 & EP 1474486 A2 & US 2004-170838 A1	1-4, 6-11 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 February, 2005 (28.02.05)

Date of mailing of the international search report
15 March, 2005 (15.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000548

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-31355 A (BASF AG.), 04 February, 1997 (04.02.97), Claims; Par. Nos. [0019] to [0063] & CA 2180669 A & DE 19525503 A1 & DE 59609738 D & EP 753545 A2	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C09C1/28, 3/06, C09D11/00, 5/29, 7/12,
C08K9/04, C08L101/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C09C1/28, 3/06, C09D11/00, 5/29, 7/12,
C08K9/04, C08L101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2005年
日本国登録実用新案公報 1994-2005年
日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 4-91171 A (日本板硝子株式会社) 1992.03.24 特許請求の範囲 第3頁左上欄第14行~第4頁左上欄最下行、 第4頁左下欄第12行~右下欄第6行 (ファミリーなし)	1-4, 7-11 5-6
X Y	WO 2003/006558 A1 (Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter Haftung) 2003.01.23 Claims page 9-10 & AU 2002328827 A1 & EP 1474486 A2 & US 2004-170838 A1	1-4, 6-11 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.02.2005

国際調査報告の発送日

15.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4 V

8720

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 9-31355 A (ヒューエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 1997.02.04 特許請求の範囲 【0019】 - 【0063】 & CA 2180669 A & DE 19525503 A1 & DE 59609738 D & EP 753545 A2	1-11